

DIALOG(R)File 351:DERWENT
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009336250

WPI Acc No: 93-029713/199304

Corrosion resistant copper alloy for heat exchangers - contains zinc, nickel, tin and phosphorus

Patent Assignee: DOWA MINING CO LTD (DOWA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 4354843	A	19921209	JP 91228175	A	19910531	C22C-009/04	199304 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91228175 A 19910531

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 4354843	A		4			

Abstract (Basic): JP 4354843 A

Cu alloy comprises (by wt.%), 7-18 Zn, 0.5-3.0 Ni, 0.5-2.0 Sn, 0.01-0.20 P, balance Cu and impurities and has a grain size of 0.005-0.035 mm.

USE/ADVANTAGE - Used for mfg. heat exchangers etc. The alloy has good strength and corrosion resistance.

Dwg.0/0

Derwent Class: J08; M26; Q78

International Patent Class (Main): C22C-009/04

International Patent Class (Additional): F28F-021/08

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354843

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 9/04		6919-4K		
F 2 8 F 21/08		7153-3L		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-228175	(71) 出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月31日	(72) 発明者	菅原 章 東京都八王子市犬目町2丁目1番地303
		(72) 発明者	山村 タイ 東京都八王子市中野町2745番地1 ナカノ バレス201号
		(72) 発明者	小坂 満弘 東京都八王子市戸吹町277番地1 同和鉱 業株式会社 穂育寮
		(74) 代理人	弁理士 浅賀 一樹

(54) 【発明の名称】 熱交換器用銅基合金

(57) 【要約】

【目的】 強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性に優れた特性を有し、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化、高信頼化に対応できる熱交換器用銅基合金を提供する。

【構成】 重量%において、Zn: 7~18、Ni: 0.5~3.0、Sn: 0.5~2.0、P: 0.01~0.20、残部がCuおよび不可避免的不純物からなり、結晶粒度が0.005~0.035mmである銅基合金であって、引張強さ3.3Kgf/mm²以上、エリクセン値1.1mm以上、伸び38%以上の諸特性を有することを特徴とする熱交換器用銅基合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%においてZn: 7~18, Ni: 0.5~3.0, Sn: 0.5~2.0, P: 0.01~0.20, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金。

【請求項2】 結晶粒度が0.005~0.035mmである請求項1記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項3】 引張強さが33Kgf/mm²以上およびエリクセン値が11mm以上である請求項1又は2記載の熱交換器用銅基合金。

【請求項4】 重量%においてZn: 7~18, Ni: 0.5~3.0, Sn: 0.5~2.0, P: 0.01~0.20, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる銅基合金を主体とする熱交換器用プレート部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱交換器用銅基合金に関し、さらに詳しくは自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器の構成材料として好適かつ信頼性に富む銅基合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、銅基合金は自動車用ラジエータあるいは各種工業用または家庭用熱交換器などに用いられて来た。自動車用ラジエータの場合、これを構成するタンク、プレート、チューブおよびフィン用材として主に用いられており、特にタンク、プレートおよびチューブについては、黄銅1種または黄銅2種といった強度と成形加工性に優れる材質な銅基合金が用いられていた。

【0003】 近年、自動車業界では、自動車の軽量化および材質の高信頼化が強く望まれるようになり、自動車の個々の部品についての軽量化および高信頼化が図られるようになった。

【0004】 しかしながら、上記自動車用ラジエータに用いられている黄銅1種または黄銅2種といった黄銅材は、脱亜鉛腐食を起こしたり、応力腐食割れを起こしたりすることがあるため、信頼性の面で問題があった。また軽量化に対しては、必要とする成形加工性を満足した上で、さらに強度向上が強く求められて来た。

【0005】 黄銅材を部材として用いた自動車用ラジエータに起こる脱亜鉛腐食や応力腐食割れは、次に挙げる事由によるものと考えられる。通常、ラジエータは空気により強制的に冷却されるところから、空気中のSO₂、NO_xおよびCl₂ガスなどにより腐食が生じる。また、エンジンルーム内への融雪材(NaCl等)の追入や水分の追入により、腐食しやすい環境がつけられている。さらに、ラジエータ内部には冷却媒体が循環しており、長期間にわたって使用していると、腐食生成物や汚れが発生し、これらの発生および蓄積によって生じる通気差電池や、環流している液体による苛酷腐食な

どによって脱亜鉛腐食、粒界腐食または孔食等が内側から生じることなどから、ラジエータの寿命を低下させていた。

【0006】 さらに、ラジエータ各部は、成形加工による残留応力や組立時におけるかしめ等の応力が、腐食環境とあいまって応力腐食割れを生じることなどから、液漏れ等の重大な欠陥を引き起こすことがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来の技術の問題点を解決し、耐応力腐食割れ性などの耐食性に優れ、かつ強度、成形加工性および半田付け性に優れた熱交換器用銅基合金を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、従来の黄銅材に含まれるZn成分を規制すると共に、Ni、Sn、Pを適量添加することによって黄銅の耐食性、特に耐応力腐食割れ性を大幅に改善し、強度、成形加工性を向上させ得ることを見出し、本発明を達成することができた。

【0009】 すなわち、本発明は、重量%において、Zn: 7~18%, Ni: 0.5~3.0%, Sn: 0.5~2.0%, P: 0.01~0.20%, 残部がCuおよび不可避免の不純物からなる熱交換器用銅基合金に関するものである。

【0010】 この銅基合金は、結晶粒度が0.005~0.035mmの合金として得ることが可能であり、この条件が満たされるときは、熱交換器用銅基合金としてさらに好ましいものとなる。また引張強さが33Kgf/mm²以上の合金として得ることが可能である。さらにまた、エリクセン値が11mm以上の合金として得ることが可能である。これらの条件がすべて満たされるとき、熱交換器用合金として最適のものとなるが、合金の使用目的によっては必ずしもすべての条件が満たされる必要はないので、目的に応じ、経済性を考慮して製造条件を選ぶ。また、本発明はさらに、上記銅基合金を主体とする熱交換器用プレート部材を提供する。

【0011】 本発明の合金成分の限定理由および作用を以下に説明する。Znは、強度、成形加工性および半田付け部の耐熱密着性を向上させる効果を有しており、これらの効果は重量%において、Zn含有量が7%未満では充分でなく、18%を越えるとNi、Sn、P存在下であっても脱亜鉛腐食や応力腐食割れを起こしやすくなる。そのため、本発明におけるZnの含有量は、7~18%重量%（好ましくは9~16重量%）の範囲とした。

【0012】 Niは、強度、耐熱性および耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は重量%においてNi含有量が0.5%未満では充分ではなく、3.0%を越えると加工性が悪くなる。そのため、

本発明におけるNiの含有量は、0.5~3.0重量%（好ましくは0.65~1.1重量%）の範囲とした。

【0013】Snは、強度、耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてSn含有量が0.5%未満では充分でなく、2.0%を越えると熱間加工性が悪化してしまう。そのため、本発明におけるSnの含有量は、0.5~2.0重量%（好ましくは0.5~1.5重量%）の範囲とした。

【0014】Pは、溶解鑄造性、耐脱亜鉛腐食性および耐力を向上させる効果を有しており、これらの効果は、重量%においてP含有量が0.01%未満では充分でなく、0.2%を越えると応力腐食割れを起こし易くなる。そのため、本発明におけるPの含有量は0.01~0.20重量%（好ましくは0.03~0.10重量%）の範囲とした。

【0015】また、NiとPを同時に添加すると、結晶粒が微細化し、耐応力腐食割れ性を向上させる効果がある。さらにNi-P系化合物の形成により強度および耐熱性も向上するが、好ましいNiとPの比率Ni/Pは5以上50以下（さらに好ましくは6.5~37）である。

【0016】また、Zn含有量が低下すると、脱亜鉛腐食や応力腐食割れの感受性が低下するが、強度不足になるので、Ni、SnおよびP量を多くしなければならない。従って、Ni、SnおよびP含有量はZn含有量と密接な関係がある。ここで、Ni、SnおよびP含有量を多くすることは、鑄造時の湯流れ性の低下、熱間および冷間加工時の変形抵抗の増大または変形能の低下、あるいは熱処理時の被膜形成など製造上不利となる。従って、Ni、SnおよびP添加量が最も少なくして特性を満足するZnの最適量が求められる。Znの最適量は9~16%、Ni、SnおよびP添加量はそれぞれ0.65~1.10、0.5~1.5、0.03~0.10%の範囲である。従って、好ましいZn含有量は9~16%、このときのNi、SnおよびP含有量はそれぞれ0.65~1.10、0.5~1.5、0.03~0.10%の範囲である。

【0017】結晶粒度は、細かい方が強度および耐応力腐食割れ性が向上するが、深絞りや張出し成形加工性が低下する。従って、0.005mm以上が望ましく、0.035mmを越えると強度および耐応力腐食割れ性が低下してくる。また、成形加工後の肌荒れが起こりやすくなる。従って、結晶粒度は0.005~0.035mmの範囲とする。

【0018】また、ラジエータのタンク、プレート、フィンの葎肉化に対応するために、引張強さ33Kg f/mm²以上、エリクセン値11mm以上が好ましい。より好ましくは、引張強さ34Kg f/mm²以上、エリクセン値13mm以上である。強度と成形加工性が共に

良くなるようにしないと、ラジエータの軽量化の達成は難しくなる。さらに、前述した耐食性の向上により、葎肉化を可能とする。

【0019】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明の範囲は以下の実施例により制限されるものではない。

【0020】

【実施例】表1にその化学成分値（重量%）を示す銅基合金試料1~14を高周波誘導溶解炉を用いて溶製し、40mm×40mm×140mmの鑄塊に鑄造した。この場合、溶解鑄造雰囲気完全に不活性ガスでシールドして行なった。

【0021】次いで、各鑄塊を40mm×40mm×15mmの大きさに切断し、この鑄片を810℃で熱間圧延し、厚さ5mmの熱延板を得た。これを面削した後、1.5mmまで冷延し、500~550℃の温度で焼鈍した。これを酸洗した後、厚さ0.4mmまで冷延し、400~600℃の温度で結晶粒度が0.025mmになるように焼鈍した。ただし、供試試料中8のみは650℃で焼鈍し、結晶粒度を0.060mmとした（結晶粒度はJIS H 0501を参考にして求めた）。

【0022】得られた板材を酸洗後、バフ研磨して表面粗さをRmax 0.0015mmに調整した。これを試験材として用い、引張強さ、伸び、エリクセン値および耐応力腐食割れ性を調べ、その結果を同表に併記した。

【0023】引張強さ、伸びおよびエリクセン値の測定は、それぞれJIS Z 2244、JIS Z 2241、およびJIS Z 2247（A法）に従って行なった。耐応力腐食割れ性については、市販のアンモニア水（25~28%）を純水で薄め、13%とした液をデシケータ底部に入れ、次いで中央部の応力が10Kg f/mm²になるようにアーチ状に曲げた試験片をその保持具と共にデシケータ内に置き、常温下で保持した。

【0024】各所定時間経過毎に、これらの試験片をデシケータ内より取り出し、実体顕微鏡で試験片表面を40倍に拡大して観察し、割れ発生時間を測定した。

【0025】同表の結果より、以下のことが判明した。本発明の好ましい態様であるNo. 1~No. 3の合金は、引張強さ、伸びおよびエリクセン値に優れ、かつ耐応力腐食割れ性も良好であり、従って熱交換器用銅基合金として非常に優れた合金であることが分る。

【0026】これに対し、Znが本発明で規定する量より少ない比較合金No. 4は、強度が低く、Cu含有量が多くなるため、原料費が高騰して工業材料として不適當となる。逆に、Ni、Sn、Pが本発明で規定する量であっても、Znが規定量より多い比較合金No. 5、6および7は熱間圧延の途中で割れが発生し、製造することができなかった。

【0027】Snを含まない比較合金No. 8は強度お

5

よび伸びが低く、Pを含まない比較合金No. 9は耐応力腐食割れ性に劣っている。また、Niを含まない比較合金No. 10は強度の面でも耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分る。

【0028】Ni、Snが本発明で規定する量より少ない比較合金No. 11は、強度および耐応力腐食割れ性に劣っている。

【0029】NiおよびPを含まない比較合金No. 12は熱間圧延の途中で割れが発生し、製造することができなかった。

6

【0030】Ni、SnおよびPを含まない従来の黄銅材である比較合金No. 13およびNo. 14は強度の面でも耐応力腐食割れ性の面でも劣っていることが分る。

【0031】

【発明の効果】上述のように、本発明に係る銅基合金は、熱交換器用として強度、成形加工性および耐応力腐食割れ性に優れた特性を有し、近時各分野で所望される熱交換器の軽量化や高信頼化に対応できるものである。

10 【表1】

合金 No.	合金の化学成分 (wt%)				引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)	エリクセン 値 (mm)	割れ発生 時間(Hr)	備 考
	Zn	Ni	Sn	P					
1	13.7	1.01	0.01	0.05	39.9	40.2	14.3	48	結晶粒径0.025 μm
2	9.4	1.01	0.01	0.05	34.1	39.2	14.0	48	結晶粒径0.025 μm
3	10.1	0.08	0.53	0.03	34.0	38.0	13.0	48	結晶粒径0.025 μm
4	2.0	0.99	0.93	0.05	29.7	29.0	11.5	72以上	結晶粒径0.025 μm
5	10.9	1.00	0.97	0.05	-	-	-	-	熱間圧延時に割れ発生
6	23.1	1.00	1.00	0.05	-	-	-	-	熱間圧延時に割れ発生
7	20.8	0.09	0.90	0.05	-	-	-	-	熱間圧延時に割れ発生
8	14.5	0.02	-	0.04	31.0	27.3	13.3	48	結晶粒径0.080 μm
9	13.0	0.50	0.80	-	38.0	37.2	14.0	24	結晶粒径0.025 μm
10	13.0	-	0.90	0.03	31.0	37.0	10.1	24以下	結晶粒径0.025 μm
11	13.7	0.30	0.30	0.03	30.4	33.1	12.0	24	結晶粒径0.025 μm
12	19.3	-	1.20	-	-	-	-	-	熱間圧延時に割れ発生
13	14.9	-	-	-	30.9	38.0	13.3	10	結晶粒径0.025 μm
14	20.3	-	-	-	32.0	40.8	12.0	5以下	結晶粒径0.025 μm